

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-281545
 (40)Date of publication of application : 22.12.1986

(51)Int.Cl. C07C 69/96
 C07C 69/00
 // B01J 31/02

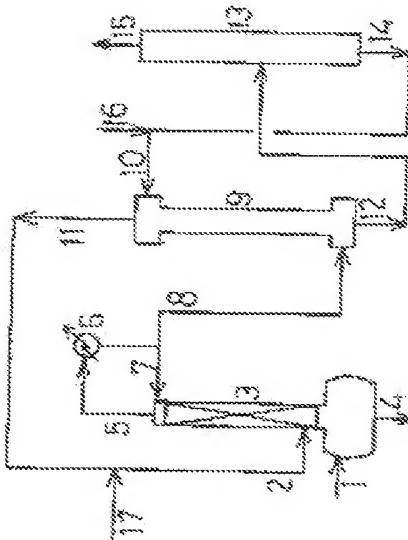
(21)Application number : 60-132149 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
 (22)Date of filing : 18.06.1985 (72)Inventor : HARANO YOSHIYUKI
 MITANI TADAYOSHI

(54) PRODUCTION OF CARBONIC ACID ESTER

(57)Abstract

PURPOSE: The titled compound is produced by the ester-exchange reaction of methyl carbonate with a hydroxy compound in the presence of a catalyst. The yield of the above process can be improved economically, by using benzene as an azeotropic agent for methanol, thereby efficiently removing produced methanol from the reaction system.

CONSTITUTION: An ester-exchange reaction catalyst is charged together with dimethyl carbonate and a hydroxy compound used as raw materials through the raw material-introducing line 1 into the reactive distillation column 3. The operation of the reactive distillation is carried out preferably batchwise under a pressure of 1W5atm. Benzene is introduced through the benzene-introducing line 2 into the reactive distillation column 3 (preferably to the stage near the reaction zone, i.e. the bottom part of the distillation column), and methanol produced in the reaction zone at the lower part of the distillation column is separated through the line 5 as an azeotropic mixture with benzene and condensed (6). A part of the condensed mixture is recycled (7), and the remaining part is sent to the counter-current extractor 9. Methanol is extracted and separated with water 10, and benzene 11 is introduced again into the distillation column 3. The objective compound and the catalyst, etc., are taken out of the column through the extraction line 4 and purified by fractionation.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

◎公開特許公報 (A) 昭61-291545

◎Int.Cl.1 C 07 C 68/96 98/00 // B 01 J 31/02	識別記号 101	府内整理番号 Z-7055-4H	◎公開 昭和61年(1986)12月22日 審査請求 有	◎公開 昭和61年(1986)12月22日 発明の数 1 (全6頁)
---	-------------	---------------------	---------------------------------	---------------------------------------

◎発明の名称 炭酸エスチルの製造方法

◎特願 昭60-132149

◎出願 昭60(1985)6月18日

◎発明者 原野嘉行 姫路市余部区上余部500

◎発明者 三谷忠由 姫路市北新在家3-10-5

◎出願人 ダイセル化学工業株式会社 神戸市鶴尾町1番地

第 章

新規性を要する。

(技術技術及びその問題点)

1. 発明の名称

炭酸エスチルの製造方法

2. 技術請求の範囲

エスチル交換反応触媒の存在下、炭酸ガスをビドロキシ化合物でエスチル交換する事により、炭酸エスチルを製造する方法において、メタノールとの共沸物系溶媒としてベンゼンを使用し、メタノールをベンゼンとの混合物として離去する事を特徴とする炭酸エスチルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は炭酸ガスをビドロキシ化合物例えばフェノールでエスチル交換反応する事により炭酸エスチル例えば炭酸ジフェノールを製造する方法である。炭酸エスチル。例えば炭酸ジフェノールはオクタゴニットの合成原料として使用され、工業的に

エスチル交換反応触媒の存在下、炭酸ガスをビドロキシ化合物でエスチル交換し炭酸エスチルを製造する方法に関しては、例えば特許公報昭58-42577等により公知である。エスチル交換反応触媒の存在下炭酸ガスをビドロキシ化合物でエスチル交換し炭酸エスチルを製造するエスチル交換反応は革新反応であり、反応を進行させるためには生成するメタノールが又は生成する炭酸エスチルを蒸去除去する必要がある。この様な反応では通常反応時に蒸留塔を併設した炭酸蒸留塔を用い各段階の反応器で反応を行ないながら各段階より生成する炭酸エスチルより沸点の低いメタノールを貯蔵する炭酸蒸留塔が採用される。しかしながら本エスチル交換においては生成するメタノールが最終である炭酸ガスと共に蒸去するため貯蔵するメタノールと共に蒸去である炭酸ガス

ナムも審査され効率的に問題がある。

この問題を解決するための方法として特開昭61-4873に記載されている様にメタノールとの共沸物を添加する事により炭酸ジメチルの抽出を妨害する方法が提案されている。この様な事での一般的な共沸物形成剤の選定はメタノールとの共沸濃度がメタノールと炭酸ジメチルとの共沸濃度よりも低くかつ炭酸ジメチルの分離を容易にするためその蒸発量が大である事、コストキッギー的な観点よりメタノールとの共沸物中のメタノールの濃度が高い事。等により行なわれるが更に本エスター交換反応においてはその反応速度が非常に遅いためパット成り実験されるのが通常である事から、炭酸ガスリリースの使用効率を良くするという観点より装置内に出来るだけ炭酸ジメチルをホールドしない様な共沸物形成剤、即ち他の沸点が炭酸ジメチルよりも低い事、炭酸ジメチルと共沸物を形成しない事も共沸物形成剤の選定の際に重

要な因子となる。

しかしながら前記発明条件の実現度を満足するほとんどの共沸物形成剤は炭酸ジメチルとともに共沸物を形成する。

従って実験的には炭酸ジメチルとの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が出来るだけ低い。(メタノール、炭酸ジメチル、共沸物形成剤の三成分共沸の場合)は三成分共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が出来るだけ低い共沸物形成剤が好ましい。特開昭54-4873に記載されている共沸物形成剤はこの点において問題がある。例えば前記共沸物形成剤の選定条件のほとんどを満足する。カーヘキサンは炭酸ジメチルとの共沸物において約20%重量バーカシトモの炭酸ジメチルを含有しこの被膜反応蒸留塔の蒸留塔内、即ち揮発部に多量の炭酸ジメチルをホールドする事となる。更にメタノール、カーヘキサン、炭酸ジメチルの三成分共沸が存在するものと考えられ、該部液中に多量の炭酸ジメチルが含有的である。

従って反応終了時の未反応炭酸ジメチルが多くなり効率が悪い。

(発明の目的)

従って本発明の目的はエスター交換反応触媒の存在下、炭酸ジメチルをセドロキシン化合物でエスター交換する事により炭酸エステルを製造する方法において生成するメタノールをより効率的に除去し回収する方法を見い出す事であり、更に詳しくはメタノールとの共沸物形成剤としてその共沸濃度がメタノールと炭酸ジメチルの共沸濃度よりも低くかつその差が大であり、共沸物中のメタノールの濃度が高く、更に炭酸ジメチルとの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が低い共沸物形成剤を見い出す事である。

(発明の構成)

即ち、本発明はエスター交換反応触媒の存在下炭酸ジメチルをセドロキシン化合物でエスター交換する事により、炭酸エステルを製造する方法において、ベンゼンをメタノールと

の共沸物形成剤として使用しメタノールをメタノールとの混合物として除去する事より成る。本発明に用いるセドロキシン化合物は一般式

R₁O₂R₂ (R₁中R₁はアルキル基又はアリール基、R₂は1以上の整数)

で示される有機化合物であり例えばメタノール、ブタノール、アリカルコールメタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサン、メキシカルボヘキサノール等の脂環式アルコール及びフェノール、クレゾール等が挙げられる。初め2種以上のセドロキシン(発明の結果)

本発明の方法はエスター交換反応触媒の存在下、炭酸ジメチルをセドロキシン化合物でエスター交換する事により炭酸エステルを製造する方法においてベンゼンをメタノールとの共沸物形成剤として用いる事により、メタノールを容易に効率的に除去し回収する事が出来。より経済的に炭酸ジメチルを製造する事が可能となる。

端を本発明で用いるベンゼンはメタノールと共沸物を形成する事によりその共沸濃度は5.8% (37.6% m/m) を示し、メタノールと庚酸ジメチルの共沸濃度も同じく37.6% (m/m) との間に蒸留分離するに充分な沸点差を持つ事から原則である庚酸ジメチルがほとんど反応系外に取り出される事がなく効率的に反応を実施する事が出来る。又メタノールとベンゼンの共沸物中のメタノールの濃度も3.8% (m/m) パーセントを下回るので逆反応蒸留及びメタノールやベンゼンの分離回收工程においてエキヤギー操作実験が少なく経済的である。更にベンゼンの沸点は庚酸ジメチルの沸点よりも低くベンゼンと庚酸ジメチルの共沸物中の庚酸ジメチルの濃度が3.8% (m/m) パーセントと他の共沸物形成熱に比較し熱効率高い事から庚酸ジメチルの蒸留塔内へのチャート数が少なくその結果化成庚酸ジメチルのほとんどが蒸留塔底部の反応器に存在するため逆反応蒸留チャートを有効化効率的に反応

ビセタノラム化合物例えばフェノール、糠油によってはメチルフェニルカーボネートの様な中間生成物が最終仕込み導管¹を介して反応蒸留塔に導入される。反応蒸留塔は部分式でも連続式でも可能であるが、庚酸ジメチルをフェノールでエスター反応する場合は、その反応速度が遅いため、連続式で行なうと大きな設備を必要とするので部分式で行なう方が好ましい。

反応蒸留塔は反応速度を高める目的で塔底下で操作される通常その圧力は0~1.0 atm、好ましくは1~2 atmで操作するのが良い。これより塔底下での蒸騰は庚酸ジメチルの分離や不純物の生成を極くので好ましくない。メタノールとの共沸物形成熱であるベンゼンはベンゼン供給み導管²を介して反応蒸留塔に導入される。ベンゼンを導入する装置は反応蒸留塔のどの部位に導入しても良いが、メタノールの反応器からの蒸騰熱を考慮すると供給するだけ反応器を越す距離、即ち反応

せしめる事が可能である。反応蒸留塔より抽出して得られるメタノールとベンゼンの共沸物は会心の方法により容易に分離回収する事が可能である。例えば水で均液抽出する事によりベンゼンとメタノール、水混合物に分離する事が出来、得られたベンゼンはそのまま直接蒸留又は精製する事も可能である。均液抽出の要とする水はメタノールが非常に水に抽出されやすい事から比較的少量で抽出する事が出来、その結果共沸濃度のメタノールを均液として得る事が出来る。従ってメタノールと水の分離を会心の一貫的分離操作例えは蒸留分離で行なったとしてもエキヤギー的な操作は少ない。更に分離した水を再度均液抽出又は使用する事も出来、非常に経済的にメタノールを回収する事が出来る。

(開発点の研究手段)

以下第1圖により本発明を更に詳しく説明するが本發明を簡略説定するものではない。
エキヤギー文機反応装置、反応蒸留塔、及

蒸留塔の下部の方に導入するのが好ましい。又ベンゼンの導入は反応蒸留塔を通過式あるいは部分式のいずれで行なう場合も反応を開始する前に反応蒸留塔の蒸留部のポートド管に導通する管を導入し、以後は反応蒸留塔中に連続的又は半回分的に導入するのが好ましい。この時の導入量は反応蒸留塔の蒸留部の下部より2~5% (m/m) の濃度がベンゼンの沸点より2~3% (m/m) 高い濃度を維持する事で過次導入するのが好ましく過剰なベンゼンの導入は反応濃度の低下を招き反応速度を遅くするので好ましくない。従って部分式で反応蒸留を実施する場合においても最終の導入時に全量のベンゼンを導入する事は開発の理由で好ましくない。

反応蒸留塔下部の反応器で生成したメタノールは蒸留部でベンゼンとの共沸物を蒸発し反応蒸留塔の上部より導管³又は管⁴を通り導管⁵を介して取り出される蒸留管⁶により蒸留される。蒸留管の一端は蒸留蒸留管⁷を介して

反応蒸留塔の上部に溜流される残りの蒸留液は留出液導管を介して留出液として取り出される。その際の留出液は反応蒸留塔上部の温度がメタノールとベンゼンの共沸温度より高くならない様に取り出すのが好ましくその後蒸留装置の操作条件をもとめるが留出液中のアルキルの濃度は1重量パーセント以下にする事が可能となる。

逆流式反応器ジフュード、半開缶液物、未反応のフェノール、庚酸ジメチル及びエスカル交換液の蒸留は反応蒸留を残り留出液を介して取り出され分留操作される。反応蒸留を固分式で実施する場合は反応終了後そのまま反応蒸留器を使用して分留操作を行なう事も可能である。

留出液導管を介して取り出された留出液はメタノール、ベンゼンの共沸物であり留出液導管の下部に導入され、水仕込み量を10を介して導入される水と接触する事によりメタノールが水銀で抽出される。この際水は必

要リスマサウンドベンゼンを含有した留出液下部より抽出液導管を取り留出する事を介して取り出される。

この抽出液はそのまま又液体浴の方液側には苯等により微温にて留するベンゼンや、庚酸ジメチルを分離した後、分離器にて導入される。分離器より分離されたメタノールはメタノール瓶を取り留出する事を介して留出される。又留出液に分離された水は水銀を取り留出する事を介して取り出され抽光水導管よりを介して抽出される水とともに再び庚酸ジメチル導管へ導入される。

実験例 1

塔高3.0m、20段の蒸留塔と接続された1.5Lの反応器にフェノール7.5kg、庚酸ジメチル10kg、ベンゼン2.0kgエカルトケム交換液導管よりを仕込み加熱を行なった。蒸留塔下部よりの留出の温度が88.5~89.0度の間で保持される様、反応器内にベンゼンを行なんだ。留出液は蒸留塔が

み導管よりより導入される水の量は留出液導管の能力にもよるが導入されるメタノール、ベンゼン共沸物の量に対して1~2%の蒸留操作は0.2~1.0kg留出液を導入する。メタノールを水銀で抽出した後の抽出残分として得られるベンゼンを主体とする液は留出液導管の操作条件にもよるが通常0.6~1.1重量パーセントの水、未抽出のメタノール及び留出液導管より導入されたメタノール、ベンゼン共沸物中に含まれているアルキルのはほとんどを含しており抽出残分液を取り留出する事を介して取り出される。この抽出残分はそのまま、あるいは通常の会社の分離方法例えば蒸留により水やメタノールを分離した後ベンゼン仕込み留出液を含し再び庚酸ジメチル導管へ導入される。留出ベンゼン導管より漏出した水は1.5kgであり、その組成はメタノール約1.0重量パーセント、ベンゼン約6.6重量パーセント、庚酸ジメチル約5.6重量パーセントであった。蒸留塔底が1.5mにてなる従来技術の蒸留ジメチル、ベンゼン、メタノールの順に出し蒸留を行なって得られた留出液は1.6kgでありその組成はメタノール約6.0重量パーセント、ベンゼン約5.6重量パーセント、庚酸ジメチル約6.0重量パーセントであった。反応塔よりの留出液を取り出し減圧下10Torrで留出1.8kgにて蒸留操作を行ない得られた留出液は0.6kgでありメタノール約2.5%を重量パーセント、庚酸ジメチル約2.5%、庚酸ジメチル約1.8重量パーセントより成る。

更に留出液を1.0kgにて蒸留操作を行ない、得

られた抽出液はフェノール 2.2 蔗糖パーセント、硫酸メチル 2.0 蔗糖パーセント、硫酸ジフェニル 0.4 蔗糖パーセントであった。硫酸ジメチルの反応率は 48.4 パーセント、硫酸メチル 2.0% の硫酸ジメチルの還元率は 9.9% であった。

実験例 2

塔径 3.6m、2.0 歳のオールドーム・ク等の下部にセッティングしたタクサスヨウガムペーパーを仕込み加熱を行なった。塔頂よりメタノール、ベンゼン共沸物を 5 分間に 1.5kg で抽出しながら塔下部のタクサスヨウガムペーパーとなる様にタクサスヨウガムペーパーを仕込んだ。

2.0 時間の反応時間中本件汲んだベンゼン量は 1.3kg である。

抽出した抽出液は 1.33L でありその組成はメタノール 3.7% 蔗糖パーセント、ベ

ンゼン内濃度が 1.6% となる様にタクサスヨウガムペーパーを仕込んだ。2.0 時間の反応時間中本件汲んだベンゼン量は 1.3kg であった。

抽出した抽出液は 1.6L でありその組成はメタノール 3.0% 蔗糖パーセント、ベンゼンペーパーを仕込み加熱を行なった。硫酸メチルより硫酸パーセントであった。同様を繰り返して分離を実施、常圧下で蒸発した粗油の抽出物は 2.3L であり、その組成はメタノール 3.3% 蔗糖パーセント、ベンゼンペーパーを仕込み加熱を行なった。硫酸ジメチルの反応率は 48.4 パーセント、硫酸メチル 2.0% の硫酸ジメチルの還元率は 9.9% であった。

タクサスヨウガムペーパーと、硫酸メチル 0.5% 蔗糖パーセントであった。硫酸を用いて分離を実施、常圧下で蒸発した粗油の抽出物は 1.5L でその組成はメタノール 2.0% 蔗糖パーセント、ベンゼン 6.7% 蔗糖パーセント、硫酸ジメチル 0.7% 蔗糖パーセントであった。更に操作圧力 1.0 Torr で分離を行なうと得られたフェノール、硫酸メチル 2.0%、硫酸ジフェニルは各々 6.9%、1.5%、7.2% であった。

以上で仕込んだ硫酸ジメチルの反応率は 6.7% パーセントであり硫酸メチル 2.0% の硫酸ジフェニルは 9.9% パーセントであった。

比較例 1

実験例 2 と同様の塔のタクサスヨウガムペーパーを仕込みタクサスヨウガムペーパーを仕込み加熱を行なった。塔頂よりメタノール、ベンゼン共沸物を 5 分間に 1.5kg で抽出しながら塔下部のタクサスヨウガムペーパーを仕込んだ。

実験例 3

塔径 3.6m、2.0 歳のオールドーム・ク等の下部にセッティングしたタクサスヨウガムペーパーを仕込みタクサスヨウガムペーパーを仕込み加熱を行なった。塔頂よりメタノール、ベンゼン共沸物を 5 分間に 1.5kg で抽出しながら塔下部のタクサスヨウガムペーパーを仕込んだ。

塔頂よりメタノール、ベンゼン共沸物を 5 分間に 1.5kg で抽出しながら、塔頂上方にて塔頂の温度が 90 度～100 度となる様にベンゼンを仕込んだ。2.0 時間の反応時間中本件汲んだベンゼン量は 1.1kg である。抽出した抽出液は 6.6L でその組成はメタノール 3.6% 蔗糖パーセント、ベンゼン 6.7% 蔗糖パーセント、硫酸ジメチル 0.7% 蔗糖パーセントであった。又、2.0 時間の反応時間中の塔頂出し蒸留により得た抽出液は 4.7L でありその組成はメタノール 1.8% 蔗糖

三

成膜性 溶媒 (g)	量	組成(重量ペーベント)					
		アセトアル	ベンゼン	炭 酸 ジメチル	アリルア ルコール	炭 酸 ジアリル	硫酸メチ ルアリル
過加熱込ベンゼン	3.9	—	19.6	—	—	—	—
反応蒸留中級溶液	7.3	33.8	65.7	0.3	0.1	—	—
遅い出し蒸留溶液	8.4	2.8	51.0	3.1	43.3	—	—
ラテックス内殻液	9.7	—	—	—	33.3	31.8	14.8

...
...
...
...
...
...
...
...
...

第一回は本筋題の「米穀賄賂をめぐる」が題材があつた。

- | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| レ | 弱 | 弱 | 序 | 弱 | 少 | 弱 |
| ス | 入 | 入 | レ | 入 | 少 | 弱 |
| エ | 類 | 候 | 弱 | 候 | 少 | 弱 |
| ア | 死 | 弱 | 弱 | 死 | 少 | 弱 |
| リ | 拂 | 拂 | 改 | 以 | 拂 | 少 |
| ル | 拂 | 拂 | 拂 | 拂 | 少 | 弱 |
| シ | 拂 | 拂 | 拂 | 拂 | 少 | 弱 |
| ウ | 拂 | 拂 | 拂 | 拂 | 少 | 弱 |
| ク | 拂 | 拂 | 拂 | 拂 | 少 | 弱 |

- | | |
|-----|---------------------------------|
| 1.1 | 外
汗
以
少
鹽
而 |
| 1.2 | 渴
惡
惡
渴
心
渴
者 |
| 1.3 | 渴
惡
渴
心
渴
者 |
| 1.4 | 參
鹽
器 |
| 1.5 | 水
資
參
之
鹽
器 |
| 1.6 | 渴
惡
渴
心
渴
者 |
| 1.7 | 渴
惡
渴
心
渴
者 |

三

